

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-258318

(43)Date of publication of application : 09.10.1995

(51)Int.Cl. C08F 4/42

(21)Application number : 06-129840 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.05.1994 (72)Inventor : NATORI ITARU

(30)Priority

Priority number : 05141281	Priority date : 21.05.1993	Priority country : JP
05168340	16.06.1993	JP
05168341	16.06.1993	JP
06 3584	18.01.1994	JP
06 10565	01.02.1994	JP
06 10566	01.02.1994	JP

(54) POLYMERIZATION CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a novel polymn. catalyst, which has a catalytic activity, high enough to be satisfactory in view of industry, for the polymn. of a monomer having small steric hindrance and for the polymn. of a monomer having large steric hindrance.

CONSTITUTION: 1) A polymn. catalyst comprising a complex compound of an organometallic compound contg. a group IA metal of the Periodic Table, wherein the complex compd. as a species active for polymn. is a multinuclear or polynuclear complex. 2) An anion polymerizable monomer, such as a cyclic conjugated diene monomer, an open-chain conjugated diene monomer, a vinyl arom. monomer, a polar monomer, ethylene, or an α -olefin monomer, is polymerized in the presence of the polymn. catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-258318

(43)公開日 平成7年(1995)10月9日

(51)Int.Cl.⁸

C 0 8 F 4/42

識別記号

ME Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平6-129840

(22)出願日 平成6年(1994)5月20日

(31)優先権主張番号 特願平5-141281

(32)優先日 平5(1993)5月21日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願平5-168340

(32)優先日 平5(1993)6月16日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願平5-168341

(32)優先日 平5(1993)6月16日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 名取 至

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 清水 猛 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 重合触媒

(57)【要約】

【目的】 立体障害の小さい単量体のみならず立体障害の大きい単量体に対しても、工業的に十分満足できる重合活性を有する新規な重合触媒及びこれを用いた重合方法を提供する。

【構成】 ① I A 族金属を含有する有機金属化合物の錯体化合物であって、重合活性種である錯体化合物が、複核もしくは多核錯体である重合触媒。

②環状共役ジエン系単量体、鎖状共役ジエン系単量体、ビニル芳香族系単量体、極性単量体、エチレン、 α -オレフィン単量体等のアニオン重合可能な単量体を、上記重合触媒による重合方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 I A 族金属を含有する有機金属化合物の錯体化合物であって、重合活性種である錯体化合物が、複核もしくは多核錯体である事の特徴とする重合触媒。

【請求項 2】 I A 族金属を含有する有機金属化合物の錯体化合物であって、有機金属化合物と錯体を形成する配位子がアミン類を含有する事の特徴とする、請求項 1 記載の重合触媒。

【請求項 3】 重合反応以前に形成された I A 族金属を含有する有機金属化合物の錯体化合物である事の特徴とする、請求項 1 記載の重合触媒。

【請求項 4】 環状共役ジエン系単量体、鎖状共役ジエン系単量体、ビニル芳香族系単量体、極性単量体、エチレン、 α -オレフィン単量体等のアニオン重合可能な単量体から選択される一種又は二種以上の単量体を、I A 族金属を含有する有機金属化合物の錯体化合物であって、重合活性種である錯体化合物が、複核もしくは多核錯体である錯体化合物を重合触媒として用いる事の特徴とする、重合方法。

【請求項 5】 アニオン重合可能な単量体が、環状共役ジエン系単量体、鎖状共役ジエン系単量体、ビニル芳香族系単量体、極性単量体、エチレン、 α -オレフィン単量体であることを特徴とする、請求項 4 記載の重合方法。

【請求項 6】 有機金属化合物と錯体を形成する配位子がアミン類を含有する事の特徴とする、請求項 4 又は 5 記載の重合方法。

【請求項 7】 重合反応以前に形成された I A 族金属を含有する有機金属化合物の錯体化合物を、重合触媒として用いる事の特徴とする、請求項 4 又は 5 記載の重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な重合触媒及びこれを用いた重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の高分子化学は、多様化する市場の要求に対応するために幾つかのイノベーションを経て進歩を続けてきた。特に、工業材料を目的とした高分子材料の研究においては、より優れた熱的・機械的特性を発現させるべく膨大な研究が行われ、多種・多様な材料及び製造方法が提案されている。例えば、共役ジエン系重合体についても従来より数多くの提案がなされており、その幾つかは重要な工業材料として広範囲に使用されている。

【0003】代表的な共役ジエン系重合体として、ポリブタジエン、ポリイソプレン等の単独重合体、ブタジエン-イソプレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、プロピレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、 α -メチルスチレン-ブタジエン共重

合体、 α -メチルスチレン-イソプレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-イソプレン共重合体、ブタジエン-メタクリル酸メチル共重合体、イソプレン-メタクリル酸メチル共重合体等のブロック、グラフト、テーパーあるいはランダム共重合体、更にはこれらの水素化重合体などが公知の材料として知られており、プラスチック、エラストマー、機械部品、タイヤ、ベルト、絶縁剤、接着剤、他樹脂の改質剤等、必要に応じて種々の目的・用途分野に用いられている。

【0004】一方、共役ジエン系重合体の重合方法についても、従来より数多くの提案がなされており、工業的に極めて重要な役割を担っている。特に、熱的・機械的特性が改良された共役ジエン系重合体を得る目的で、高いシス 1, 4-結合含有率を与える数多くの重合触媒が、研究・開発されている。例えば、リチウム、ナトリウム等のアルカリ金属化合物を主成分とする触媒系、あるいは、ニッケル、コバルト、チタン等の遷移金属化合物を主成分とする複合触媒系は公知であり、その中の幾つかはすでに、ブタジエン、イソプレン等の重合触媒として工業的に採用されている [End. Ing. Chem., 48, 784 (1956)、特公昭 37-8198 号公報、参照]。

【0005】一方、更に高いシス 1, 4-結合含有率及び優れた重合活性を達成すべく、希土類金属化合物と I ~ I I I 族金属の有機金属化合物からなる複合触媒系が研究・開発され、高立体特異性重合の研究が盛んに行われるようになった [J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 3345 (1980)、Sci. Sinica., 2/3, 734 (1980)、Makromol. Chem. Suppl., 4, 61 (1981)、独国特許出願 2, 848, 964 号、Rubber Chem. Technol., 58, 117 (1985)、参照]。

【0006】これらの触媒系の中で、ネオジウム化合物と有機アルミニウム化合物を主成分とする複合触媒が、高いシス 1, 4-結合含有率と優れた重合活性を有する事が確認され、ブタジエン等の重合触媒としてすでに工業化されている [Makromol. Chem., 94, 119 (1981)、Macromolecules, 15, 230 (1982)、参照]。

【0007】しかしながら、近年の工業技術の進歩に伴い、高分子材料に対する市場要求はますます高度なものとなっており、更に高い熱的（融点、ガラス転移温度、熱変形温度等）・機械的特性（引張り弾性率、曲げ弾性率等）を有する高分子材料の開発が強く望まれるようになってきている。この課題を解決するための最も有力な手段の一つとして、ブタジエン、イソプレン、スチレン等の比較的立体障害の小さい単量体のみならず、立体障害の大きい単量体すなわち環状共役ジエン系単量体を単独重

合あるいは共重合し、共役ジエン系重合体の高分子鎖の構造を改良して、高度な熱的・機械的特性を有する高分子材料を得ようとする研究活動が盛んに行われるようになってきた。

【0008】しかしながら従来技術では、ブタジエン、イソプレン、スチレン等の比較的立体障害の小さい単量体に対して、ある程度満足できる重合活性を示す触媒系が提案されているものの、立体障害の大きい単量体すなわち環状共役ジエン系単量体に対しては、十分に満足できる重合活性を有する重合触媒系は未だに見いだされていなかった。すなわち、立体障害の小さい単量体のみならず立体障害の大きい単量体に対しても、工業的に十分採用可能な高活性を有する重合触媒系は未だに見いだされておらずこの解決が強く望まれていた。

【0009】J. Am. Chem. Soc., 81, 448 (1959) には、環状共役ジエン系単量体である1, 3-シクロヘキサジエンを、四塩化チタンとトリイソブチルアルミニウムからなる複合触媒を用いて重合した、シクロヘキサジエンホモポリマー及びこの重合方法が開示されている。ここに記載されている重合方法は、多量の重合触媒と長い反応時間を必要とするばかりでなく、得られた重合体の分子量は極めて低いものであり、工業的な価値はない。

【0010】J. Polym. Sci., Pt. A, 2, 3277 (1964) には、1, 3-シクロヘキサジエンを、ラジカル、カチオン、アニオン、配位重合等の種々の方法で重合したシクロヘキサジエンホモポリマーの重合方法が開示されている。ここに記載されている重合方法では、いずれの場合においても得られた重合体の分子量は極めて低いものであり、工業的な価値はない。

【0011】英国特許出願第1, 042, 625号明細書には、1, 3-シクロヘキサジエンを多量の有機リチウム化合物を触媒として重合した、シクロヘキサジエンホモポリマーの重合方法が開示されている。ここに開示されている重合方法は、単量体に対し1~2重量%もの触媒を用いる必要があり、経済的に著しく不利であるばかりでなく、得られた重合体の分子量は極めて低いものになってしまう。更に、共重合体が得られる可能性については示唆も教示もない。一方、この重合方法では重合体中に多量に残存する触媒残査の除去が困難であり、この重合方法で得られた重合体の商品価値はない。

【0012】J. Polym. Sci., Pt. A, 3, 1553 (1965) には、1, 3-シクロヘキサジエンを有機リチウム化合物を触媒として重合した、シクロヘキサジエンホモポリマーが開示されている。ここで得られている重合体は、5週間も重合反応を続けたにも関わらず、数平均分子量は20, 000が限界であった。

【0013】Polym. Prepr. (Amer. C

hem. Soc., Div. Polym. Chem.) 12, 402 (1971) には、1, 3-シクロヘキサジエンを有機リチウム化合物を触媒として重合した場合には、シクロヘキサジエンホモポリマーの数平均分子量の限界は10, 000~15, 000である事が開示されており、この理由として、重合反応と同時にリチウムカチオンの引き抜きを伴う転移反応及びリチウムハイドライドの脱離反応が併発する事が教示されている。

【0014】Die Makromolekulare Chemie., 163, 13 (1973) には、1, 3-シクロヘキサジエンを多量の有機リチウム化合物を触媒として重合した、シクロヘキサジエンホモポリマーが開示されている。ここで得られているオリゴマー状の重合体は数平均分子量として6, 500にすぎない。

【0015】European Polymer J., 9, 895 (1973) には、 π -アリルニッケル化合物を重合触媒とした、1, 3-シクロヘキサジエンとブタジエン、イソプレンとの共重合体が記載されている。しかしながら、ここで得られている重合体は、極めて低分子量のオリゴマーであり、ランダム共重合体を示唆する単一のガラス転移温度を有している事が報告されている。

【0016】高分子論文集, Vol. 34, No. 5, 333 (1977) には、塩化亜鉛を重合触媒とした、1, 3-シクロヘキサジエンとアクリロニトリルの共重合体が記載されている。ここで得られている交互共重合体は極めて低分子量のオリゴマーである。

【0017】J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 20, 901 (1982) には、1, 3-シクロヘキサジエンを有機ナトリウム化合物を触媒として重合した、シクロヘキサジエンホモポリマーが開示されている。ここで用いられている有機ナトリウム化合物はナトリウムナフタレンであり、実際にはラジカルアニオンより形成されるジアニオンが重合開始点となっている。すなわちここで報告されているシクロヘキサジエンホモポリマーの数平均分子量は見かけ上38, 700であるが、実質的には数平均分子量19, 350の分子鎖が重合開始点より二方向に成長したに過ぎない。また、ここに開示されている重合方法は、極めて低温下における反応であり、工業的な価値はない。

【0018】Makromol. Chem., 191, 2743 (1990) には、ポリスチリルリチウムを重合開始剤とした1, 3-シクロヘキサジエンの重合方法が記載されている。ここに記載されている重合方法では、重合反応と同時にリチウムカチオンの引き抜きを伴う転移反応及びリチウムハイドライドの脱離反応がかなり併発する事が教示されており、ポリスチリルリチウムを開始剤として重合反応を行ったにも拘らず、常温ではスチレン-シクロヘキサジエンのブロックポリマーは得

られず、シクロヘキサジエンホモポリマーのみが得られた事が報告されている。

【0019】同様にポリスチリリチウムを開始剤とし、 -10°C でブロック化を行うと極めて低収率で分子量20,000程度のスチレン-シクロヘキサジエンのブロックポリマーがシクロヘキサジエンホモポリマーと共に得られたと報告されている。しかしながら、ここで得られている共重合体はシクロヘキサジエンブロックの含有量が極めて微量であるばかりでなく、鎖状共役ジエン系単量体とのブロック共重合や、トリブロック以上のマルチブロック、ラジアルブロック等については示唆も教示もない。すなわち、従来の技術では立体障害の小さい単量体のみならず立体障害の大きい単量体に対しても、工業的に十分満足できる重合活性を有する重合触媒系は未だに見いだされていなかった。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、立体障害の小さい単量体のみならず立体障害の大きい単量体に対しても、工業的に十分満足できる重合活性を有する新規な重合触媒及びこれを用いた重合方法を提供する。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために研究を重ねた結果、従来報告された事のない新規な重合触媒、すなわちIA族金属を含有する有機金属化合物の錯体化合物であって、重合活性種である錯体化合物が、複核もしくは多核錯体である事を特徴とする重合触媒が、立体障害の小さい単量体のみならず立体障害の大きい単量体に対しても、工業的に十分満足できる重合活性を有するという驚くべき事実を発見し本発明を完成した。

【0022】すなわち本発明は、

〔1〕IA族金属を含有する有機金属化合物の錯体化合物であって、重合活性種である錯体化合物が、複核もしくは多核錯体である事を特徴とする重合触媒。

〔2〕IA族金属を含有する有機金属化合物の錯体化合物であって、有機金属化合物と錯体を形成する配位子がアミン類を含有する事を特徴とする、〔1〕記載の重合触媒。

〔3〕重合反応以前に形成されたIA族金属を含有する有機金属化合物の錯体化合物である事を特徴とする、

〔1〕記載の重合触媒。

〔4〕環状共役ジエン系単量体、鎖状共役ジエン系単量体、ビニル芳香族系単量体、極性単量体、エチレン、 α -オレフィン単量体のアニオン重合可能な単量体から選択される一種又は二種以上の単量体を、IA族金属を含有する有機金属化合物の錯体化合物であって、重合活性種である錯体化合物が、複核もしくは多核錯体である錯体化合物を重合触媒として用いる事を特徴とする、重合方法。

〔5〕アニオン重合可能な単量体が、環状共役ジエン系

単量体、鎖状共役ジエン系単量体、ビニル芳香族系単量体、極性単量体、エチレン、 α -オレフィン単量体である、〔4〕記載の重合方法。〔6〕有機金属化合物と錯体を形成する配位子がアミン類を含有する事を特徴とする、〔4〕又は〔5〕記載の重合方法。

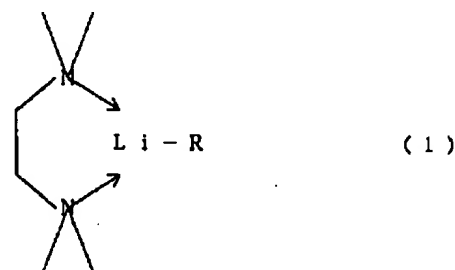
〔7〕重合反応以前に形成されたIA族金属を含有する有機金属化合物の錯体化合物を、重合触媒として用いる事を特徴とする、〔4〕又は〔5〕記載の重合方法。である。

【0023】本発明の新規な重合触媒とは、より具体的にはアニオン重合活性、特にリビングアニオン重合活性を有する重合触媒である。より具体的には、IA族金属を含有する有機金属化合物の錯体化合物であって、重合活性種である錯体化合物が、複核もしくは多核錯体である事を特徴とするアニオン重合活性、特にリビングアニオン重合活性を有する重合触媒である。従来より、リビングアニオン重合活性を有する種々の触媒系が提案されており、特にIA族金属を含有する有機金属化合物あるいは、IA族金属を含有する有機金属化合物の錯体化合物はリビングアニオン重合触媒として幅広く採用されている。

【0024】この中で、IA族金属を含有する有機金属化合物の錯体化合物、特にアルキルリチウム(R-Li)とTMEDA(テトラメチルエチレンジアミン)からなる錯体化合物に関する膨大な研究が行われてきた。N. Y. Acad. Sci. 27, 741 (1965)に教示されているように、この錯体における重合活性種は、下記(1)式により表されるアルキルリチウムとTMEDAから構成される単核錯体、すなわち一錯体中に一原子の金属を含有する錯体であるとされている。

【0025】

〔化1〕



〔Rは、アルキル基を表す。〕

【0026】従来技術においては、アルキルリチウムの会合体にTMEDAを添加した場合、TMEDAがアルキルリチウムと反応し錯体を形成する事によってアルキルリチウム間の会合を分離し、単核の活性種が生成するために重合活性の向上等の効果が発現するとされてきた。従って、従来の重合触媒を用いた場合には、それぞれ自由な方向に成長する高分子鎖の末端に金属カチオンが単独で存在し、自由な方向から単量体が近づく事によって重合反応が進行する事が示唆されている。

【0027】この事は更に、従来の重合触媒では高分子鎖の分子構造の制御が反応温度等の外的因子によって支配されるために、この制御が極めて困難である事をも教示している。すなわち従来のリビングアニオン重合触媒は、環状共役ジエン系単量体のように、立体障害が大きく重合困難な単量体に対して工業的に採用できる十分な重合活性を全く有しないばかりでなく、他の単量体に対しても、高分子鎖構造の十分な制御の可能性は示唆も教示もされていなかった。

【0028】本発明者は、I A族金属を含有する有機金属化合物の錯体化合物を形成させるにあたって、I A族金属を含有する有機金属化合物間の会合をより安定化する錯体構造が重合活性種として最も好ましいという、従来のリビングアニオン重合触媒の概念を覆す驚くべき事実を発見し、本発明の新規な重合触媒系を完成させた。本発明が開示する新規な重合触媒は、I A族金属を含有する有機金属化合物の錯体化合物であって、重合活性種である錯体化合物が、複核もしくは多核錯体である事を特徴とする重合触媒である。

【0029】より具体的にはI A族金属を含有する有機金属化合物間の会合をより安定化し、単量体共存下においても錯体構造を保持する複核もしくは多核錯体である錯体化合物である。本発明における複核錯体とは、重合活性種である錯体化合物中に含有されているI A金属原子が、2原子単位で会合した錯体化合物であり、多核錯体とは3原子単位以上で会合した錯体化合物である。

【0030】本発明の多核錯体中のI A金属原子は、3原子単位以上で会合していればよく、I A金属原子を有する有機金属化合物、錯化剤の種類及び目的に応じて、最も安定な会合状態を適時選択すればよい。多核錯体中のI A金属原子は、実用的には3～20原子単位で会合している事が好ましく、3～10原子単位で会合している事が特に好ましく、4～6原子単位で会合している事が工業的に実施するためには最も好ましい。

【0031】本発明の重合触媒は、環状共役ジエン系単量体のように、従来の触媒系では立体障害が大きく重合困難な単量体に対して工業的に採用できる十分な重合活性を有するばかりでなく、単量体共存下においても錯体構造を保持し、リビングアニオン重合でありながら、重合活性種である錯体上に単量体が挿入する、あたかも配位重合的に重合反応が進行するため、環状共役ジエン系単量体のみならず、従来技術によってアニオン重合可能な従来公知の他の単量体に対しても、高分子鎖構造の十分な制御の可能性を有するものである。

【0032】本発明の重合触媒に採用する事が可能なI A族金属とは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムであり、好ましいI A族金属としてリチウム、ナトリウム、カリウムを例示する事ができ、特に好ましいI A族金属としてリチウムを例示する事ができる。本発明の重合触媒に用いられる錯

体化合物とは、上記I A族金属を含有する有機金属化合物の錯体化合物であり、特に好ましい錯体化合物として有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物の複核もしくは多核錯体錯体化合物を例示する事ができる。最も好ましい錯体化合物として、有機リチウム化合物の複核もしくは多核錯体化合物を例示する事ができる。

【0033】本発明の重合触媒に好適に用いられる有機リチウム化合物とは、炭素原子を少なくとも一個以上含有する有機分子又は有機高分子に結合する、一個又は二個以上のリチウム原子を含有する化合物であり、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、iso-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ペンチルリチウム、ヘキシルリチウム、アリルリチウム、シクロヘキシルリチウム、フェニルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、シクロペンタジエニルリチウム、インデニルリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルリジチウム等あるいは、ポリブタジエニルリチウム、ポリイソプレニルリチウム、ポリスチリルリチウム等高分子鎖の一部にリチウム原子を含有するオリゴマー状もしくは高分子状の従来公知の有機リチウムを例示する事ができる。

【0034】好ましい有機リチウム化合物としては、安定な会合状態を形成するものであれば特にその種類は制限されないが、代表的な有機リチウム化合物としてメチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、シクロヘキシルリチウムを例示する事ができる。工業的に採用できる最も好ましい有機リチウム化合物として、n-ブチルリチウムを例示する事ができる。本発明において採用されるI A族金属を含有する有機金属化合物は、一種でも、必要に応じて二種類以上の混合物であっても構わない。

【0035】本発明の重合触媒である、I A族金属を含有する有機金属化合物と錯体を形成する化合物（錯化剤）については、特にその種類量は制限されるものではないが、I A族金属を含有する有機金属化合物間の会合をより安定化し、単量体共存下においても錯体構造を保持する複核もしくは多核錯体を形成する化合物である事が必要である。より具体的には、I A族金属を含有する有機金属化合物間の会合をより安定化するために、I A族金属に対して電子供与能を有する有機化合物が錯化剤としては有用であり、例えばI A族金属を含有する有機金属化合物に配位可能な非共有電子対が存在する極性基（RO-、R₂N-、RS-、2-オキサゾリン基等；Rはアルキル基を表す。）を有する有機化合物を例示する事ができる。

【0036】更に好ましい有機化合物としてはアミン類、エーテル類、チオエーテル類を例示する事ができる。これらの錯化剤は、一種でも必要に応じて二種以上

の混合物であっても構わない。工業的な観点からは、本発明の重合触媒となる I A 族金属を含有する有機金属化合物と複核もしくは多核錯体を形成する最も好ましい錯化剤として、アミン類を例示する事ができる。

【0037】すなわち、本発明の重合触媒においては、I A 族金属を含有する有機金属化合物とアミン類から形成される複核もしくは多核錯体化合物が特に好ましく、有機リチウム化合物とアミン類から形成される複核もしくは多核錯体化合物が最も好ましい。本発明の重合触媒における最も好ましい錯化剤であるアミン類としては、I A 族金属を含有する有機金属化合物に配位可能な、非共有電子対が存在する極性基である R^1 R^2 N-基 (R^1 、 R^2 はアルキル基、アリール基、水素原子を表す。これらは同一であっても異なってもよい。) を一個又は二個以上含有する有機化合物もしくは有機高分子化合物を例示する事ができる。これらのアミン類の中で、最も好ましいアミン類は、第三(三級)アミン化合物である。

【0038】好ましい第三(三級)アミン化合物としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、テトラメチルジアミノメタン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチル-1, 3-プロパンジアミン、テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン、テトラメチル-1, 4-ブタンジアミン、テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、テトラメチル-1, 4-フェニレンジアミン、テトラメチル-1, 8-ナフタレンジアミン、テトラメチルベンジジン、テトラエチルエチレンジアミン、テトラエチル-1, 3-プロパンジアミン、テトラメチルジエチレントリアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ジアザビスシクロ[2, 2, 2]オクタン、1, 5-ジアザビスシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビスシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 4, 8, 11-テトラメチル-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン、テトラキス(ジメチルアミノ)エチレン、テトラエチル-2-ブテン-1, 4-ジアミン、ヘキサメチルホスホリクトリアミド等を例示する事ができる。

【0039】特に好ましい第三アミン化合物としては、テトラエチルエチレンジアミン(TEEDA)、テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)、テトラメチルジエチレントリアミン(TMEDTA)、ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDT)、ジアザビスシクロ[2, 2, 2]オクタン(DABACO)、ヘキサメチルホスホリクトリアミド(HMPA)を例示する事ができる。工業的に採用できる最も好ましい第三アミン化合物として、テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)を例示する事ができる。

【0040】これらの化合物は、一種又は必要に応じて二種以上の混合物である事も可能である。また、アミン

類と他の錯化剤を併用する事も特に制限されるものではなく、I A 族金属を含有する有機金属化合物の会合状態を安定化させる組み合わせを適時選択する事が好ましい。本発明の最も好ましい重合触媒である、I A 族金属を含有する有機金属化合物とアミン類から形成される複核もしくは多核錯体化合物の合成方法は特に制限されるものではなく、必要に応じて従来公知の技術を応用する事ができる。例えば、不活性ガス雰囲気下に有機金属化合物を有機溶媒に溶解し、これにアミン類の溶液を添加する方法。あるいは不活性ガス雰囲気下にアミン類を有機溶媒に溶解し、これに有機金属化合物の溶液を添加する方法などを例示する事ができ、必要に応じて適時選択される。

【0041】本発明の最も好ましい重合触媒である、I A 族金属を含有する有機金属化合物とアミン類から形成される複核もしくは多核錯体化合物の調整において、配合される、アミン化合物分子と有機金属化合物中の I A 族金属原子をそれぞれ A mol、 B mol とした場合、これらの一般的配合比は、

$$A/B = 1000/1 \sim 1/1000$$

の範囲であり、更に

$$A/B = 100/1 \sim 1/100$$

の範囲である事が有利であり、特に複核以上の錯体化合物の場合は、

$$A/B = 60/1 \sim 1/60$$

の範囲である事が好ましく、

$$A/B = 50/1 \sim 1/50$$

の範囲である事が更に好ましく、

$$A/B = 30/1 \sim 1/30$$

の範囲である事が特に好ましく、

$$A/B = 20/1 \sim 1/20$$

の範囲である事が、安定した複核もしくは多核錯体化合物を形成し、高収率に高分子量体あるいは共重合体を得る上で最も好ましい。

【0042】アミン化合物分子と I A 族金属原子の配合比が本発明の範囲外であると、経済的に不利になるばかりでなく、錯体化合物が不安定になり、重合反応と同時に転移反応あるいは I A 族金属ハイドライドの脱離反応等の副反応が併発するなどの好ましくない結果を招く事になる。本発明の重合触媒である、I A 族金属を含有する有機金属化合物の錯体化合物であって、重合活性種である錯体化合物が、複核もしくは多核錯体である事を特徴とする重合触媒は、重合反応以前すなわち単量体が反応系に添加される以前に形成されている事が、安定な錯体構造を保持するためには最も好ましい。

【0043】本発明の重合触媒において、錯化剤として第三アミン化合物を用いた場合、好ましい複核もしくは多核錯体構造として下記(2)式により表される錯体化合物を例示する事ができる。

【化2】



(2)

[Xは一種又は2種以上の、ⅠA族金属を含有する有機金属化合物を表す。Yは一種又は2種以上の錯化剤を表す。nが1である場合、iは2以上、mは1以上の整数である。nが2以上である場合、i、mは共に1以上の整数である。]

【0044】上記(2)式において、ⅠA族金属を含有する有機金属化合物におけるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tet*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、アリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ヘキサメチレン基、シクロペンタジエニル基、インデニル基、プタジエニル基、イソプレニル基、あるいはポリプタジエニル基、ポリイソプレニル基、ポリエチル基等のオリゴマー状もしくは高分子状の従来公知の有機化合物を例示する事ができる。

【0045】本発明の代表的な重合触媒として、アミン化合物/有機リチウム化合物=1/4(mol比)からなる錯体化合物を例示する事ができる。より具体的には、アミン化合物/メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウムから選択される有機リチウム=1/4からなる錯体化合物を例示する事ができる。工業的に採用できる最も好ましい重合触媒としてTMEDA/*n*-BuLi=1/4からなる多核錯体化合物を例示する事ができる。

【0046】本発明の重合触媒によって重合可能な単量体としては、環状共役ジエン系単量体のみならず、従来公知の技術によりアニオン重合可能な単量体であれば特にその種類は制限されない。本発明における環状共役ジエン系単量体とは、炭素-炭素結合により構成される5員環以上の環状共役ジエンである。好ましい環状共役ジエン系単量体は、炭素-炭素結合により構成される5~8員環の環状共役ジエンである。特に好ましい環状共役ジエン系単量体は、炭素-炭素結合により構成される6員環の環状共役ジエンである。

【0047】例えば、1,3-シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1,3-シクロヘプタジエン、1,3-シクロオクタジエン及びこれらの誘導体を例示する事ができる。好ましい環状共役ジエン系単量体として、1,3-シクロヘキサジエン、1,3-シクロヘキサジエン誘導体もしくはその分子内に6員環構造を有する環状共役ジエンを例示する事ができる。最も好ましい環状共役ジエン系単量体は、1,3-シクロヘキサジエンである。

【0048】従来公知の技術によりアニオン重合可能な単量体としては、例えば1,3-プタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-プタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等の鎖状共役ジエン系単量体、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチ

ルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ジフェニルエチレン、ビニルピリジン等のビニル芳香族系単量体、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリロニトリル、メチルビニルケトン、 α -シアノアクリル酸メチル等の極性ビニル系単量体や、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、環状ラクトン、環状ラクタム、環状シロキサン等の極性単量体、あるいはエチレン、 α -オレフィン系単量体等を例示する事ができる。これらの単量体は必要に応じて1種でも、あるいは2種以上であっても構わない。

【0049】本発明の重合触媒が採用される重合体の様式は、必要に応じて種々選択されるため特に制限されない。例えば、単独重合あるいはジブロック、トリブロック、テトラブロック、マルチブロック、ラジアルブロック等のブロック共重合、グラフト共重合、テーパー共重合、ランダム共重合、交互共重合などを例示する事ができる。また本発明の重合触媒が採用される重合方法も、特に制限されるものではなく、気相重合、塊状重合もしくは溶液重合などを採用する事ができ、重合反応形式としては例えばバッチ式、セミバッチ式、連続式などを利用する事が可能である。

【0050】本発明の重合触媒は単独であるいは他の重合触媒と共に重合反応に用いる事も可能であり、必要に応じてシリカ、ゼオライト等の無機化合物に担持して用いる事も特に制限されるものではない。溶液重合の場合に使用できる重合溶媒としては、ブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*iso*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカンのような脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンのような芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル類を例示する事ができる。これらの重合溶媒は1種でもあるいは必要に応じて2種以上の混合物であってもよい。

【0051】本発明の重合触媒の使用量は、目的により種々異なったものとなるため特に限定する事はできないが、一般的には単量体1molに対して金属原子として $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol}$ の範囲であり、好ましくは $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の範囲で実施する事ができる。本発明の重合温度は、必要に応じて種々異なったものに設定されるが、一般には-100

～150℃、好ましくは-80～120℃、特に好ましくは-30～110℃、最も好ましくは0～100℃の範囲で実施する事ができる。更に工業的な観点からは、室温～80℃の範囲で実施する事が有利である。

【0052】重合反応に要する時間は、目的あるいは重合条件によって種々異なったものになるため特に限定する事はできないが、通常は48時間以内であり、特に好適には1～10時間の範囲で実施される。また、重合系の雰囲気は窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス、特に十分に乾燥した不活性ガスである事が望ましい。また、重合系の圧力は、上記重合温度範囲で単量体及び溶媒を液相に維持するのに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定ものではない。更に、重合系内には重合触媒及び活性末端を不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガス等が混入しないように留意する必要がある。

【0053】本発明の重合触媒を用いた重合方法では、重合反応が所定の重合率を達成した後、必要に応じて公知の末端変性剤（ハロゲンガス、一酸化炭素、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシド、アルキレンスルフィド、イソシアナート化合物、イミノ化合物、シクロヘキセンオキシド、炭酸ガス、酸クロライド等）、末端分岐剤（四塩化炭素、四塩化チタン、四塩化ケイ素、四塩化スズ、クロロホルム、ブロモホルム、チタノセントリクロライド、ジルコノセントリクロライド、メチルトリクロロシラン、メチルトリブロモシラン、エポキシ化大豆油やポリエポキシド、ポリイソシアネート、ポリイミン、ポリアルデヒド、ポリケトン、ポリアンハライド、ポリエステル、ポリハライド等の化合物等）、カップリング剤（ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブロモシラン、チタノセンジクロライド、ジルコノセンジクロライド、塩化メチレン、臭化メチレン等）、更には重合停止剤、重合安定剤、酸化防止剤等を添加する事、あるいは水素化もしくはハロゲン化等を実施する事も特に制限されるものではない。これら末端変性剤もしくは末端分岐剤は、それぞれ単独あるいは2種以上組合せてもよい。

【0054】重合停止剤としては、本発明の重合触媒の重合活性種を失活させる公知の重合停止剤を採用する事ができる。好適なものとして、水、炭素数が1～10であるアルコール、ケトン、多価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等）、フェノール、カルボン酸、ハロゲン化炭化水素等を例示する事ができる。

【0055】重合停止剤の添加量は、一般に重合体100wt部に対して、0.001～10wt部の範囲で使用される。重合停止剤は、安定剤、酸化防止剤を添加する以前に添加してもよいし、安定剤、酸化防止剤と同時に添加してもよい。また、重合体の活性末端に分子状の水素を接触させる事により失活させても構わない。本発

明の重合方法において、重合体溶液から重合体を分離回収するためには、従来公知の技術を採用する事ができる。例えば反応溶液と水蒸気を直接接触させる水蒸気凝固定法、反応液に重合体の貧溶媒を添加して重合体を沈澱させる方法、反応溶液を容器内で加熱して溶媒を留去させる方法、ペント付き押出機で溶媒を留去しながらペレット化まで行う方法などを例示する事ができ、系重合体及び用いた溶媒の性質に応じて最適な方法を採用する事ができる。

【0056】

【実施例】以下に、実施例及び重合例、比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定され解釈されるものではない。本発明に用いた薬品は入手しうる最高純度のものであった。一般の溶剤は常法に従い脱気し、不活性ガス雰囲気下、活性金属上で還流・脱水し、次いで蒸留・精製したものを使用した。数平均分子量は、重合体を1, 2, 4-トリクロロベンゼンに溶解し、G. P. C（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法により測定した標準ポリスチレン換算の値を示した。

【0057】（実施例1）

（本発明の新規な重合触媒である、IA族金属を含有する有機金属化合物の複核又は多核錯体化合物の合成例1）乾燥アルゴン雰囲気下、既知量のテトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）をシクロヘキサンに溶解した。この溶液を-10℃に冷却・保持し、乾燥アルゴン雰囲気下にTMEDA/ n -ブチリチウム（ n -BuLi）=1/4となるように、所定量の n -BuLiの n -ヘキサン溶液をゆっくりと添加した。滴下開始後この溶液を徐々に-78℃まで冷却し、TMEDA/ n -BuLi=1/4である（構造は、 $[(TMEDA) \cdot (n-BuLi)_4]_{\infty}$ であると推定される。）白色結晶状の4核錯体を合成した。

【0058】（実施例2）

（本発明の新規な重合触媒である、IA族金属を含有する有機金属化合物の複核又は多核錯体化合物の合成例2）乾燥アルゴン雰囲気下、既知量のテトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）をシクロヘキサンに溶解した。この溶液を-10℃に冷却・保持し、乾燥アルゴン雰囲気下にTMEDA/ n -ブチリチウム（ n -BuLi）=1/1となるように、所定量の n -BuLiの n -ヘキサン溶液をゆっくりと添加した。滴下開始後この溶液を徐々に-78℃まで冷却し、TMEDA/ n -BuLi=1/1である（構造は、 $[(TMEDA)_2 \cdot (n-BuLi)_2]_{\infty}$ であると推定される。）白色結晶状の複核錯体を合成した。

【0059】（比較例1）

（従来の触媒系による重合例1）常法に従い十分に乾燥した100mlシュレンク管の内部を乾燥アルゴンで置換した。1, 3-シクロヘキサジエン5.00g、シク

ロヘキサン10.0gをシュレンク管内に注入した。溶液の温度を室温に保持し、 $n\text{-BuLi}$ の n -ヘキサン溶液を、リチウム原子換算として0.04mmolを添加した。 $n\text{-BuLi}$ 添加後速やかにシクロヘキサジエニルアニオンの色は消失し、重合体は回収されなかった。

【0060】(比較例2)

(IA族金属を含有する有機金属化合物の複核又は多核錯体が形成されていない場合の重合例1) 常法に従い十分に乾燥した100mlシュレンク管の内部を乾燥アルゴンで置換した。1, 3-シクロヘキサジエン5.00g、シクロヘキサン10.0g、TMEDA0.01mmolをシュレンク管内に注入した。溶液の温度を室温に保持し、 $n\text{-BuLi}$ の n -ヘキサン溶液を、リチウム原子換算として0.04mmolを添加した。 $n\text{-BuLi}$ 添加後速やかにシクロヘキサジエニルアニオンの色は消失し、重合体は回収されなかった。

【0061】(比較例3)

(IA族金属を含有する有機金属化合物の複核又は多核錯体が形成されていない場合の重合例2) TMEDAを0.04mmolとした以外は、比較例2と同様にして重合反応を行った。 $n\text{-BuLi}$ 添加後速やかにシクロヘキサジエニルアニオンの色は消失し、重合体は回収されなかった。

【0062】(比較例4)

(IA族金属を含有する有機金属化合物の複核又は多核錯体が形成されていない場合の重合例3) TMEDAを0.40mmolとした以外は、比較例2と同様にして重合反応を行った。 $n\text{-BuLi}$ 添加後速やかにシクロヘキサジエニルアニオンの色は消失し、重合体は回収されなかった。

【0063】(重合例1)

(本発明のIA族金属を含有する有機金属化合物の複核又は多核錯体化合物を重合触媒とした場合の重合例1) 常法に従い十分に乾燥した100mlシュレンク管の内部を乾燥アルゴンで置換した。1, 3-シクロヘキサジエン5.00g、シクロヘキサン10.0g、をシュレンク管内に注入した。溶液の温度を室温に保持し、実施例1にて得られた重合触媒をリチウム原子換算として0.04mmolを添加し、室温で5時間重合を行った。重合反応終了後、BHT〔2, 6-ビス(t -ブチル)-4-メチルフェノール〕10wt%のメタノール溶液を加えて反応を停止させ、更に大量のメタノール/塩酸混合溶媒で重合体を分離させ、メタノールで洗浄後、80℃で真空乾燥し、白色の重合体を得た。

【0064】TMEDA1当量に対してリチウム原子が4当量存在するにも拘らず、各リチウム原子を等価な重合活性点としてリビングアニオン重合により高分子鎖は成長し、数平均分子量121,800、分子量分布(M_w/M_n)1.14であるシクロヘキサジエンホモポリ

マーが98.9wt%の収率で得られた。すなわち、重合反応系においても錯体構造は保持されており、多核錯体上で各高分子鎖が成長している事が確認された。

【0065】(重合例2)

(本発明のIA族金属を含有する有機金属化合物の複核又は多核錯体化合物を重合触媒とした場合の重合例2) 十分に乾燥した100ml耐圧ガラスボトルを打栓し、常法に従い乾燥アルゴンで内部を置換した。1, 3-シクロヘキサジエン5.00g、トルエン5.00gをボトル内に注入した後、実施例2にて得られた重合触媒を、リチウム原子換算として0.080mmolを添加し、室温で5時間重合を行った。重合反応終了後、BHT〔2, 6-ビス(t -ブチル)-4-メチルフェノール〕10wt%のメタノール溶液を加えて反応を停止させ、更に大量のメタノール/塩酸混合溶媒で重合体を分離させ、メタノールで洗浄後、80℃で真空乾燥し、白色の重合体を得た。重合体の収率は96.5wt%であった。この重合体の数平均分子量は49,800であり、分子量分布〔重量平均分子量/数平均分子量(M_w/M_n)〕は1.51であった。

【0066】(比較例5)

(従来の触媒系による重合例2) 十分に乾燥した100ml耐圧ガラスボトルを打栓し、常法に従い乾燥アルゴンで内部を置換した。1, 3-シクロヘキサジエン4.02g、トルエン4.30gをボトル内に注入した後、重合触媒として $n\text{-BuLi}$ を1.01mmol添加し、50℃で8時間重合を行った。重合反応終了後、BHT〔2, 6-ビス(t -ブチル)-4-メチルフェノール〕10wt%のメタノール溶液を加えて反応を停止させ、更に大量のメタノール/塩酸混合溶媒で重合体を分離させ、メタノールで洗浄後、80℃で真空乾燥した。得られた重合体の収率は95.9wt%であり、数平均分子量16,800にすぎなかった。分子量分布(M_w/M_n)は1.87であった。この重合体は黄色に着色しており、極めて脆弱であるために成形体を得る事はできなかった。

【0067】(比較例6)

(従来の触媒系による重合例3) $n\text{-BuLi}$ の添加量を0.101mmolとした対外は、比較例5と同様にして重合反応を行った。比較例1に対し触媒量が1/10であるにもかかわらず、得られた重合体は高分子量体とはならず、収率も45.6wt%に低下した。数平均分子量12,500であった。分子量分布(M_w/M_n)は2.05であった。この重合体は黄色に着色していた。

【0068】(重合例3)

(本発明のIA族金属を含有する有機金属化合物の複核又は多核錯体化合物を重合触媒とした場合の重合例3) 1, 3-シクロヘキサジエン4.02g、トルエン4.30gをボトル内に注入した後、実施例2にて得られた

重合触媒を、リチウム原子換算として 0.101 mmol 添加し、重合例 2 と同様にして室温で 2 時間重合反応を行った。重合体の収率は 98.9 wt % であった。この重合体の数平均分子量は 38,800 であり、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.17 であった。

【0069】(重合例 4)

(本発明の I A 族金属を含有する有機金属化合物の複核又は多核錯体化合物を重合触媒とした場合の重合例 4) 十分に乾燥した 100 ml 耐圧ガラスボトルを打栓し、常法に従い乾燥アルゴンで内部を置換した。イソプレン 2.31 g、トルエン 5.00 g をボトル内に注入した後、実施例 2 にて得られた重合触媒を、リチウム原子換算として 0.08 mmol を添加し、室温で 4 時間重合させた。この重合溶液に、更に 1,3-シクロヘキサジエン 2.72 g を追添し、室温で 4 時間重合した。重合反応終了後、BHT [2,6-ビス (t-ブチル) -4-メチルフェノール] 10 wt % のメタノール溶液を加えて反応を停止させ、更に大量のメタノール/塩酸混合溶媒で重合体を分離させ、メタノールで洗浄後、80℃で真空乾燥し、白色のイソプレン/シクロヘキサジエンジブロック共重合体を得た。

【0070】重合体の収率は 97.6 wt % であった。G. P. C 法により重合体の分子量を測定したところ、重合体は単一ピークを示し、数平均分子量は 38,200 であり、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.22 であった。¹H-NMR を測定した結果、この重合体は、単量体の仕込組成にほぼ等しい高分子鎖の構成になっている事を確認した。

【0071】(重合例 5)

(本発明の I A 族金属を含有する有機金属化合物の複核又は多核錯体化合物を重合触媒とした場合の重合例 5) 重合温度を 50℃とした以外は、重合例 4 と同様にして 4 時間重合反応を行った。イソプレン/シクロヘキサジエンジブロック共重合体の収率は 98.0 wt % であった。G. P. C 法により重合体の分子量を測定したところ、重合体は単一ピークを示し、数平均分子量は 30,700 であり、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.20 であった。¹H-NMR を測定した結果、この重合体は、単量体の仕込組成にほぼ等しい高分子鎖の構成になっている事を確認した。

【0072】(比較例 7) 重合触媒を n-BuLi に代えた以外は、重合例 5 と同様にして重合反応を行った。得られた重合体は、イソプレンホモポリマーであった。

【0073】(重合例 6)

(本発明の I A 族金属を含有する有機金属化合物の複核又は多核錯体化合物を重合触媒とした場合の重合例 6) 1,3-シクロヘキサジエンを先に重合し、イソプレンを追添した以外は、重合例 4 と同様にして重合反応を行った。シクロヘキサジエン/イソプレンジブロック共重合体の収率は 98.5 wt % であった。G. P. C 法に

より重合体の分子量を測定したところ、重合体は単一ピークを示し、数平均分子量は 36,200 であり、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.32 であった。¹H-NMR を測定した結果、この重合体は、単量体の仕込組成にほぼ等しい高分子鎖の構成になっている事を確認した。

【0074】(比較例 8) 重合触媒を n-BuLi に代えた以外は、重合例 6 と同様にして重合反応を行った。得られた重合体は、シクロヘキサジエンホモポリマーであった。

【0075】(重合例 7)

(本発明の I A 族金属を含有する有機金属化合物の複核又は多核錯体化合物を重合触媒とした場合の重合例 7) 十分に乾燥した 100 ml 耐圧ガラスボトルを打栓し、常法に従い乾燥アルゴンで内部を置換した。1,3-シクロヘキサジエン 2.50 g、スチレン 2.50 g、シクロヘキササン 10.0 g をボトル内に注入した後、実施例 1 にて得られた重合触媒を、リチウム原子換算として 0.08 mmol を添加し、室温で 4 時間重合させた。

【0076】重合反応終了後、BHT [2,6-ビス (t-ブチル) -4-メチルフェノール] 10 wt % のメタノール溶液を加えて反応を停止させ、更に大量のメタノール/塩酸混合溶媒で重合体を分離させ、メタノールで洗浄後、80℃で真空乾燥し、白色のシクロヘキサジエン/スチレン共重合体を得た。重合体の収率は 74.8 wt % であった。G. P. C 法により重合体の分子量を測定したところ、重合体は単一ピークを示し、数平均分子量は 37,100 であり、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.53 であった。¹H-NMR を測定した結果、この重合体の高分子鎖の組成は、シクロヘキサジエン/スチレン = 1/3.4 から誘導される組成になっている事を確認した。

【0077】

【発明の効果】本発明の新規な重合触媒及び重合方法は、環状共役ジエン系単量体のように極めて立体障害の大きな単量体に対しても高度な重合活性を有するばかりでなく、重合反応時においても錯体構造を保持するため、リビングアニオン重合触媒でありながら高分子鎖構造の高度な制御が期待される。すなわち、環状共役ジエン系重合体のみならずリビングアニオン重合による従来公知の重合体の重合触媒・重合方法としても、工業的に幅広く利用する事ができる。

【図面の簡単な説明】

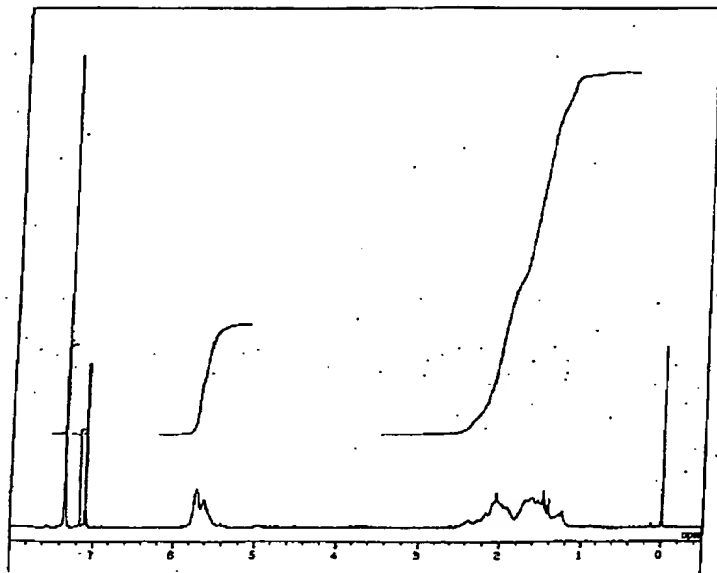
【図 1】重合例 1 にて得られた重合体の、¹H-NMR スペクトルチャート図である。測定時の溶媒には 1,2-ジクロロベンゼンの重水素化体を用いた。

【図 2】重合例 4 にて得られた重合体の、¹H-NMR スペクトルチャート図である。測定時の溶媒にはクロロホルムの重水素化体を用いた。

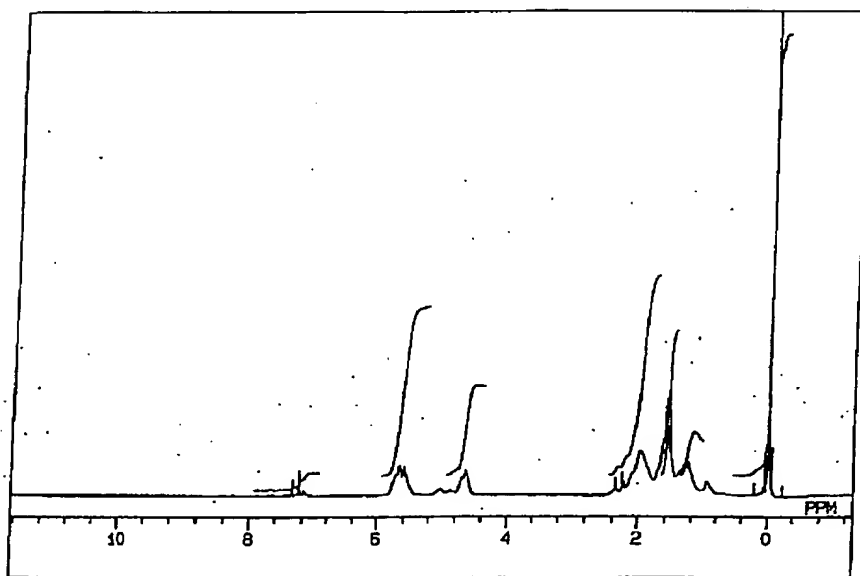
【図 3】重合例 7 にて得られた重合体の、¹H-NMR スペクトルチャート図である。測定時の溶媒にはクロロ

ホルムの重水素化体を用いた。

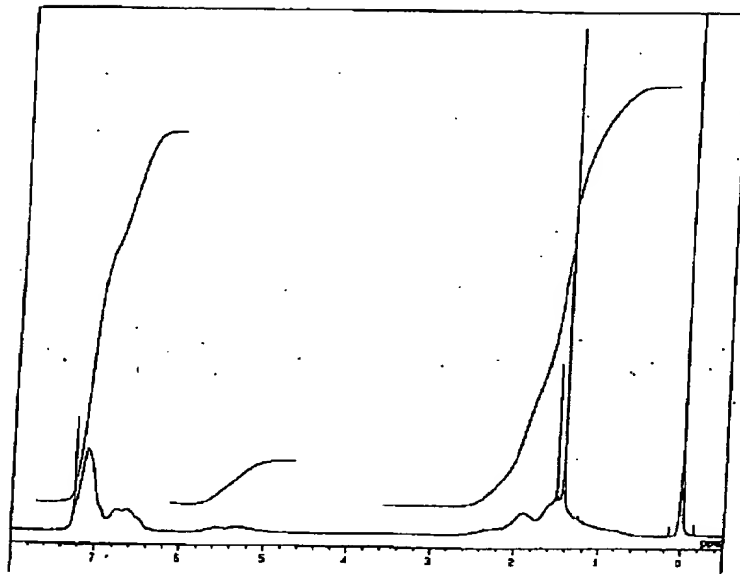
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平6-3584
(32)優先日 平6(1994)1月18日
(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平6-10565
(32)優先日 平6(1994)2月1日
(33)優先権主張国 日本(JP)
(31)優先権主張番号 特願平6-10566
(32)優先日 平6(1994)2月1日
(33)優先権主張国 日本(JP)